

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : 2 766 837

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : 97 09776

⑤1 Int Cl⁶ : C 11 D 7/50, C 23 G 5/028, H 05 K 3/26

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 31.07.97.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.02.99 Bulletin 99/05.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : ELF ATOCHEM SA SOCIETE ANO-
NYME — FR.

⑦2 Inventeur(s) : MARTIN JEAN JACQUES et
MICHAUD PASCAL.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 COMPOSITIONS AZEOTROPIQUES A BASE DE (N.PERFLUOROHEXYL) ETHYLENE POUR LE TRAITEMENT
DE SURFACES SOLIDES.

⑤7 Pour remplacer les compositions à base de CFC ou
de HCFC dans le traitement de surfaces solides (notam-
ment défluxage), l'invention propose des compositions
azeotropiques à base de (n. perfluorohexyl) -éthylène et
d'un solvant organique contenant 4 à 8 atomes de carbone
(alcool, cétone, ester, éther ou alcane).

FR 2 766 837 - A1



DESCRIPTION

La présente invention concerne le domaine des hydrocarbures fluorés et a plus particulièrement pour objet de nouvelles compositions utilisables pour le traitement de surfaces solides.

Le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane (connu dans le métier sous la désignation F113) a été largement utilisé dans l'industrie pour le nettoyage et le dégraissage de surfaces solides très diverses (pièces métalliques, verres, plastiques, composites). Outre son application en électronique au nettoyage des flux de soudure pour éliminer le flux décapant qui adhère aux circuits imprimés, on peut mentionner ses applications au dégraissage de pièces métalliques lourdes et au nettoyage de pièces mécaniques de haute qualité et de grande précision comme, par exemple, les gyroscopes et le matériel militaire, aérospace ou médical. Dans ses diverses applications, le F113 a été le plus souvent associé à d'autres solvants organiques (par exemple le méthanol), de préférence sous forme de mélanges azéotropiques ou quasi azéotropiques qui ne démangent pas et qui, employés au reflux, ont sensiblement la même composition dans la phase vapeur que dans la phase liquide.

Cependant, l'emploi de compositions à base de F113 est maintenant interdit car le F113 fait partie des chlorofluorocarbures (CFC) suspectés d'attaquer ou de dégrader l'ozone stratosphérique.

Dans ces diverses applications, le F113 peut être remplacé par le 1,1-dichloro-1-fluoroéthane (connu sous la désignation F141b), mais l'utilisation de ce substitut est déjà réglementée car, bien que faible, son effet destructeur vis-à-vis de l'ozone n'est pas nul.

Pour contribuer à résoudre ce problème, il a été proposé dans les brevets EP 443 991 et 525 266 de remplacer les compositions à base de F113 ou de F141b par des compositions à base de (perfluoroalkyl)-éthylènes et de divers solvants organiques. Sont notamment décrites dans les exemples 31 et 32 du brevet EP 443 911 deux compositions azéotropiques du (n.perfluorohexyl)-éthylène avec l'éthanol (Eb. 72,8°C) et l'isopropanol (Eb. 72,3°C).

Selon la présente invention on propose maintenant de remplacer les compositions à base de F113 ou de F141b par des compositions azéotropiques à base de (n.perfluorohexyl)-éthylène et d'au moins un solvant organique contenant 4 à 8 atomes de carbone.

Ce solvant organique peut être choisi parmi les alcools tels que, par exemple, le butanol secondaire, l'alcool tertio-amylique et le méthyl isobutyl carbinol, les cétones telles que la méthyl isobutyl cétone, les esters tels que, par exemple, l'acétate de butyle, l'acétate de méthoxypropyle et le propionate d'éthyle, les éthers

hydroxylés ou non tels que, par exemple, le 1-méthoxy-2-propanol, le 1-éthoxy-2-propanol, le 1,2-diéthoxyéthane et le triméthoxyméthane, et les alcanes tels que l'heptane et l'octane.

Une composition particulièrement préférée selon l'invention est celle qui
 5 comprend en poids 75 à 95 % de (n.perfluorohexyl)-éthylène et 5 à 25 % de 1-méthoxy-2-propanol, de préférence de 80 à 90 % de (n.perfluorohexyl)-éthylène et 10 à 20 % de 1-méthoxy-2-propanol. Dans ce domaine, il existe un azéotrope dont la température d'ébullition est de 99°C à la pression atmosphérique normale (1,013 bar). Cette composition ne présente pas de point éclair dans les conditions
 10 standard de détermination (norme ASTM D 3828) et permet donc de travailler en toute sécurité.

D'autres exemples de mélanges azéotropiques binaires ou ternaires selon l'invention, particulièrement intéressants, sont les suivants (% en poids) :

- $C_6F_{13}CH = CH_2$ (70 à 80 %) + 2-butanol ou 2-méthyl-2-butanol (30 à 20 %)
- 15 $C_6F_{13}CH = CH_2$ (90 à 95 %) + méthyl isobutyl carbinol ou acétate de butyle (10 à 15 %)
- $C_6F_{13}CH = CH_2$ (60 à 70 %) + n-heptane (40 à 30 %)
- $C_6F_{13}CH = CH_2$ (80 à 90 %) + n-octane (20 à 10 %)
- $C_6F_{13}CH = CH_2$ (50 à 65 %) + triméthoxyméthane (50 à 35 %)
- 20 $C_6F_{13}CH = CH_2$ (85 à 95 %) + 1-éthoxy-2-propanol (5 à 15 %)
- $C_6F_{13}CH = CH_2$ (80 à 95 %) + 1,2-diéthoxyéthane (5 à 20 %)
- $C_6F_{13}CH = CH_2$ (80 à 90 %) + méthyl isobutyl cétone (20 à 10 %)
- $C_6F_{13}CH = CH_2$ (75 à 85 %) + n-octane (7 à 12 %)
- + méthyl isobutyl cétone ou 1-méthoxy-2-propanol ou 1-éthoxy-2-propanol (5 à 15 %)
- 25 $C_6F_{13}CH = CH_2$ (80 à 90 %) + 1-méthoxy-2-propanol (9,5 à 19,5 %)
- + méthyl isobutyl cétone (0,3 à 0,5 %)
- $C_6F_{13}CH = CH_2$ (80 à 90 %) + 1-éthoxy-2-propanol (2 à 5 %)
- + méthyl isobutyl cétone (8 à 15 %)

30 Comme dans les compositions connues à base de F113 ou de F141b, les compositions à base de (n.perfluorohexyl)-éthylène selon l'invention peuvent, si on le désire, être stabilisées contre l'hydrolyse et/ou les attaques radicalaires susceptibles de survenir dans les processus de nettoyage, en y ajoutant un stabilisant usuel tel que, par exemple, un nitroalcane (nitrométhane, nitroéthane, nitropropane,...), un
 35 acétal (diméthoxyméthane) et le 1,3-dioxolane, la proportion de stabilisant pouvant aller de 0,01 à 5 % par rapport au poids total de la composition.

Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées dans les mêmes applications et selon les mêmes techniques que les compositions antérieures à base de F113 ou de F141b.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

5

EXEMPLE 1 : Azéotrope $C_6F_{13}CH=CH_2$ /1-méthoxy-2-propanol

a) Mise en évidence de l'azéotrope

Dans le bouilleur d'une colonne à distiller (30 plateaux), on a introduit 100 g de (n.perfluorohexyl)-éthylène et 100 g de 1-méthoxy-2-propanol. Le mélange a ensuite été mis à reflux total pendant une heure pour amener le système à l'équilibre.

Au palier de température, on a recueilli une fraction d'environ 20 g que l'on a analysée par chromatographie en phase gazeuse.

L'examen des résultats, consignés dans le tableau suivant, indique la présence d'un azéotrope $C_6F_{13}CH=CH_2$ /méthoxypropanol.

	Composition (% poids)	
	$C_6F_{13}CH=CH_2$	méthoxypropanol
Mélange initial	50	50
Fraction recueillie à 99°C	85,5	14,5

b) Vérification de la composition azéotropique

Dans le bouilleur d'une colonne à distiller adiabatique (30 plateaux), on a introduit 200 g d'un mélange comprenant en poids 85,5 % de (n.perfluorohexyl)-éthylène et 14,5 % de 1-méthoxy-2-propanol. Le mélange a ensuite été porté à reflux total pendant une heure pour amener le système à l'équilibre, puis on a soutiré une fraction d'environ 50 g et on a procédé à son analyse par chromatographie en phase gazeuse. Les résultats consignés dans le tableau suivant montrent la présence d'un azéotrope.

	Composition (% poids)	
	$C_6F_{13}CH=CH_2$	Méthoxypropanol
Mélange initial	85,5	14,5
Fraction recueillie	85,5	14,5
Température d'ébullition corrigée pour 1,013 bar : 99°C		

Cet azéotrope, employé pour le nettoyage de flux de soudure ou en dégraissage de pièces mécaniques, donne de bons résultats.

EXEMPLE 2 : Composition stabilisée au nitrométhane

5 Dans une cuve de nettoyage à ultrasons, on a introduit 150 g d'un mélange contenant en poids 85,5 % de (n.perfluorohexyl)-éthylène, 14 % de 1-méthoxy-2-propanol et 0,5 % de nitrométhane comme stabilisant. Après avoir mis le système à reflux pendant une heure, on a prélevé un aliquot de la phase vapeur. Son analyse, par chromatographie en phase gazeuse, montre la présence de nitrométhane, ce qui
10 indique que le mélange est stabilisé dans la phase vapeur.

	Composition (% poids)		
	$C_6F_{13}CH=CH_2$	Méthoxypropanol	CH_3NO_2
Mélange initial	85,5	14	0,5
Phase vapeur	85,5	14,1	0,4

EXEMPLE 3 : Nettoyage de flux de soudure

15 Cinq circuits tests (modèle normalisé IPC-25) ont été enduits de flux à base de colophane (flux R8F de la Société ALPHAMETAL)) et recuits dans une étuve à 220°C pendant 30 secondes.

Ces circuits ont été nettoyés à l'aide de la composition de l'exemple 1 dans une petite machine à ultrasons pendant 3 minutes par immersion et 3 minutes en phase vapeur.

20 Le nettoyage a été évalué selon la procédure normalisée IPC 2.3.26 à l'aide d'un conductimètre de précision. La valeur obtenue, 1,4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ éq.NaCl, est très inférieure au seuil d'impuretés ioniques toléré par la profession (2,5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ éq.NaCl).

EXEMPLES 4 à 13

25 On a opéré comme à l'exemple 1 mais en remplaçant le méthoxypropanol par d'autres solvants. Le tableau suivant indique la température d'ébullition normale (à 1,013 bar) et la composition des azéotropes.

EX.	SECOND SOLVANT	COMPOSITION PONDERALE DE L'AZEOTROPE		Eb. (°C)
		C ₆ F ₁₃ CH=CH ₂ (%)	Second solvant (%)	
4	2-Butanol	76,6	23,4	88,8
5	2-Méthyl-2-butanol	74,5	25,5	92,2
6	Méthyl isobutyl carbinol	91,5	8,5	103,9
7	n-heptane	65,5	34,5	90,9
8	n-octane	86,7	13,3	102,9
9	Acétate de n-butyle	92,5	7,5	106,4
10	Triméthoxyméthane	58	42	94,5
11	1-Ethoxy-2-propanol	90,5	9,5	104
12	1,2-Diéthoxyéthane	87	13	104,9
13	Méthyl isobutyl cétone	83,7	16,3	103,4

EXEMPLES 14 à 18

Dans le tableau suivant sont indiqués la composition pondérale et le point
 5 d'ébullition normale (à 1,013 bar) de différents azéotropes ternaires selon l'invention.

EXEMPLE	14	15	16	17	18
Constituants	Composition pondérale (%)				
C ₆ F ₁₃ CH=CH ₂	81	78,5	85,6	85,4	83,7
Méthyl isobutyl cétone	9		0,4	11	
1-Méthoxy-2-propanol		13,2	14		
1-Ethoxy-2-propanol				3,6	5,6
n-Octane	10	8,3			10,7
Ebullition (°C)	102	98,1	99,2	103	102,2

REVENDICATIONS

5 **1.** Composition azéotrope à base de (n.perfluorohexyl)-éthylène et d'au moins un solvant organique contenant de 4 à 8 atomes de carbone choisi parmi les alcools, les cétones, les esters, les éthers hydroxylés ou non et les alcanes.

10 **2.** Composition selon la revendication 1 contenant en poids de 75 à 95 % de (n.perfluorohexyl)-éthylène et 25 à 5 % de 1-méthoxy-2-propanol, de préférence 80 à 90 % de (n.perfluorohexyl)-éthylène et 20 à 10 % de 1-méthoxy-2-propanol.

3. Composition selon la revendication 2 sous forme d'azéotrope bouillant à 99°C à la pression atmosphérique normale.

15 **4.** Composition selon la revendication 1 contenant en poids de 70 à 80 % de (n.perfluorohexyl)-éthylène et 30 à 20 % de 2-butanol.

5. Composition selon la revendication 4 sous forme d'azéotrope bouillant à 88,8°C à la pression atmosphérique normale.

20 **6.** Composition selon la revendication 1 contenant en poids de 70 à 80 % de (n.perfluorohexyl)-éthylène et 30 à 20 % de 2-méthyl-2-butanol.

25 **7.** Composition selon la revendication 6 sous forme d'azéotrope bouillant à 92,2°C à la pression atmosphérique normale.

8. Composition selon la revendication 1 contenant en poids de 90 à 95 % de (n.perfluorohexyl)-éthylène et 10 à 5 % de méthyl isobutyl carbinol.

30 **9.** Composition selon la revendication 8 sous forme d'azéotrope bouillant à 103,9°C à la pression atmosphérique normale.

10. Composition selon la revendication 1 contenant en poids de 90 à 95 % de (n.perfluorohexyl)-éthylène et 10 à 5 % d'acétate de butyle.

35 **11.** Composition selon la revendication 10 sous forme d'azéotrope bouillant à 106,4°C à la pression atmosphérique normale.

40 **12.** Composition selon la revendication 1 contenant en poids de 60 à 70 % de (n.perfluorohexyl)-éthylène et 40 à 30 % de n-heptane.

13. Composition selon la revendication 12 sous forme d'azéotrope bouillant à 90,9°C à la pression atmosphérique normale.

14. Composition selon la revendication 1 contenant en poids de 80 à 90 % de (n.perfluorohexyl)-éthylène et 20 à 10 % de n-octane.

5 **15.** Composition selon la revendication 14 sous forme d'azéotrope bouillant à 102,9°C à la pression atmosphérique normale.

16. Composition selon la revendication 1 contenant en poids de 50 à 65 % de (n.perfluorohexyl)-éthylène et 50 à 35 % de triméthoxyméthane.

10 **17.** Composition selon la revendication 16 sous forme d'azéotrope bouillant à 94,5°C à la pression atmosphérique normale.

18. Composition selon la revendication 1 contenant en poids de 85 à 95 % de (n.perfluorohexyl)-éthylène et 15 à 5 % de 1-éthoxy-2-propanol.

15 **19.** Composition selon la revendication 18 sous forme d'azéotrope bouillant à 104°C à la pression atmosphérique normale.

20. Composition selon la revendication 1 contenant en poids de 80 à 95 % de (n.perfluorohexyl)-éthylène et 20 à 5 % de 1,2-diéthoxyéthane.

21. Composition selon la revendication 20 sous forme d'azéotrope bouillant à 104,9°C à la pression atmosphérique normale.

25 **22.** Composition selon la revendication 1 contenant en poids de 80 à 90 % de (n.perfluorohexyl)-éthylène et 20 à 10 % de méthyl isobutylcétone.

23. Composition selon la revendication 22 sous forme d'azéotrope bouillant à 103,4°C à la pression atmosphérique normale.

30 **24.** Composition selon la revendication 1 contenant en poids de 75 à 85 % de (n.perfluorohexyl)-éthylène, 7 à 12 % de n-octane et 5 à 15 % de 1-méthoxy-2-propanol, 1-éthoxy-2-propanol ou méthyl isobutyl cétone.

35 **25.** Composition selon la revendication 24 sous forme d'azéotrope bouillant à 98,1°C, 102,2°C ou 102°C à la pression atmosphérique normale.

26. Composition selon la revendication 1 contenant en poids de 80 à 90 % de (n.perfluorohexyl)-éthylène, 9,5 à 19,5 % de 1-méthoxy-2-propanol et 0,3 à 0,5 % de méthyl isobutyl cétone.

40

27. Composition selon la revendication 26 sous forme d'azéotrope bouillant à 99,2°C à la pression atmosphérique normale.

5 **28.** Composition selon la revendication 1 contenant en poids de 80 à 90 % de (n.perfluorohexyl)-éthylène, 2 à 5 % de 1-éthoxy-2-propanol et 8 à 15 % de méthyl isobutyl cétone.

10 **29.** Composition selon la revendication 28 sous forme d'azéotrope bouillant à 103°C à la pression atmosphérique normale.

30. Composition selon l'une des revendications 1 à 29 contenant en outre au moins un stabilisant en une proportion pouvant aller de 0,01 à 5 % par rapport au poids total.

15 **31.** Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 30 pour le traitement de surfaces solides, en particulier pour le défluxage des circuits imprimés et le dégraissage des pièces mécaniques.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2766837

N° d'enregistrement
national

FA 545520
FR 9709776

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,A	EP 0 443 911 A (ATOCHM ELF SA) -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C11D C23G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
9 avril 1998		Loiselet-Taisne, S
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.